

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-173667

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/04

H01M 4/58

(21)Application number : 10-361911

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 03.12.1998

(72)Inventor : KUSAKABE TETSUYA
SUZUKI ATSUSHI
ISSHIKI NOBUYUKI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a battery thin by setting a coefficient of cubic expansion (the volume ratio of lithium ion storing time to lithium ion release time) of a negative electrode body larger than a positive electrode body, and setting a thickness of the negative electrode body not more than half the thickness of the positive electrode body with discharge time as a reference.

SOLUTION: In a lithium secondary battery, while a positive electrode body desirably includes lithium containing oxide of one metal selected from a group composed of cobalt, manganese and nickel, a negative electrode body includes one selected from among a group composed of tin oxide, silicon oxide, lithium transition metal composite nitride and a silicon/carbon complex, and includes a silicon/carbon composite baking body obtained by heat-treating silicon or the compound in the presence of an organic material or a carbon material, and the negative electrode body is a sintered body having a thickness of 20 to 500 μ m or a paint film body which has a thickness of 20 to 150 μ m. Thus, storing/releasing quantity of a lithium ion and a superior cycle characteristic in the same as the conventional cases can be obtained, while thinning the battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3291260

[Date of registration] 22.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173667

(P2000-173667A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000. 6. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
4/04		4/04	A 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-361911

(22) 出願日 平成10年12月3日 (1998. 12. 3)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 日下部 鉄也

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来のリチウムイオン二次電池においては薄型化に一定の限界があった。

【解決手段】 負極体の体積膨張率 (リチウムイオン吸蔵時とリチウムイオン放出時との体積比) が正極体よりも大きく、かつ該負極体の厚みを、放電時を基準として該正極体の厚みの半分以下とすることにより、さらに薄型リチウム二次電池を提供可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】負極体と正極体をイオン伝導層を介して配置し、これを積層し又は巻回して容器中に密封してなるリチウム二次電池において、

前記負極体の体積膨張率（リチウムイオン吸蔵時とリチウムイオン放出時との体積比）が前記正極体よりも大きく、かつ該負極体の厚みを、放電時を基準として該正極体の厚みの半分以上としたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】前記正極体が、コバルト、マンガン、ニッケルから成る群より選択された 1 つの金属のリチウム含有酸化物を含む一方、前記負極体が、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウム遷移金属複合窒化物、ケイ素／炭素複合物から成る群より選択された 1 つを含む請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】前記負極体が、ケイ素またはその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下において熱処理して得られるケイ素／炭素複合焼成物を含む請求項 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】前記負極体が、厚み 20～500 μm の焼結体、または厚み 20～150 μm の塗膜体である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄型リチウム二次電池の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、現存する二次電池の中で最も高いエネルギー密度を達成可能であるため、携帯用電子機器の小型軽量化に伴う二次電池高エネルギー密度化の要望を満たすものとして最も期待されており、薄型化が進められている。

【0003】リチウム二次電池の負極体材料としては、現在、リチウムイオンの吸蔵・放出可能な黒鉛等の炭素材料が最も広く用いられている。一方、正極体材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なリチウム含有遷移金属酸化物が一般に使用されており、中でも電池とした際の起電力が大きく、高エネルギー密度化可能なコバルト酸リチウムが最も広く用いられている。負極体である炭素材料と、正極体であるリチウム含有遷移金属酸化物は、単位体積当たり吸蔵・放出するリチウムイオン量がほぼ同等であるため、従来のリチウム二次電池においては、負極体と正極体の厚みはほぼ同等であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の厚みの大部分は正極体及び負極体により占められている。したがって、リチウム二次電池薄型化のためには、電極体の厚みを減少する事が最も効果的であるが、そのためには電極体単位体積当たりのリチウムイオン吸蔵・放出量を増加する必要がある。しかし従来正極体に用いるリ

チウム含有遷移金属酸化物は、結晶中に吸蔵し得るリチウムイオンの量が理論的に一定であるため、リチウムイオン吸蔵量の大幅増加は困難であった。また負極体として用いられる炭素材料も、結晶性の黒鉛系炭素材料においてはリチウムイオン吸蔵量に理論的に限界があり、アモルファス化したピッチ系炭素材料においても電流密度の高い領域ではリチウムイオン吸蔵量の増加が困難であった。即ち、上記従来のリチウムイオン二次電池においては、薄型化に一定の限界があった。

【0005】しかしながら、種々検討の結果、負極体については、炭素材料に代え、体積膨張率が正極体よりも大きな材料に変更することにより、リチウムイオン吸蔵・放出量を大幅増加し、電極体の厚み減少が可能であることがわかった。こうした材料として例えば、スズ酸化物（特開平 07-263028 号公報）、ケイ素酸化物（特開平 06-325765 号公報）、リチウム遷移金属複合窒化物（特開平 09-102311 号公報）、ケイ素／炭素複合物（WO98/24135 号）等が報告されており、これらはいずれも正極の 2 倍以上のリチウムイオン吸蔵・放出が可能である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明においては、リチウム二次電池において、負極体の体積膨張率（リチウムイオン吸蔵時とリチウムイオン放出時との体積比）が正極体よりも大きく、かつ負極体の厚みを、放電時を基準として正極体の厚みの半分以上とすることにより、リチウム二次電池の薄型化が可能であることを見出した。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、正極体材料に比較して体積膨張率の大きな材料を負極体とし、かつ放電時を基準として正極体の半分以上の厚さとする。この負極体と正極体をイオン伝導層を介して配置し、これを積層し又は巻回して容器中に密閉して薄型のリチウム二次電池を提供するものである。

【0008】本発明の正極体材料には、一般的なリチウムイオン吸蔵・放出材料が使用でき、例えば遷移金属のリチウム含有酸化物、好ましくはコバルト、ニッケル又はマンガンを金属元素とする金属酸リチウムが使用できる。

【0009】一方、負極体材料は、正極体に比較して体積膨張率の高い材料が使用でき、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウム遷移金属複合窒化物、ケイ素／炭素複合物等が使用できる。体積膨張率とは、リチウムイオン充電時と放電時との体積比である。これらの負極体材料は、正極体よりも大きな体積膨張率を示す。例えば、最も一般的な正極体であるコバルト酸リチウムの体積膨張率が約 103% であるのに対し、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウム遷移金属複合窒化物、ケイ素／炭素複合物等は約 140～200% の体積膨張率を示す。

【0010】リチウムイオン充放電に伴う体積膨張率が

大きな材料を用いることにより、負極体の単位体積当たりのリチウムイオン吸蔵・放出量を増加して負極の薄型化を行うことが可能となる。上記負極体材料は、いずれも正極体材料に比べて単位体積当たり 2 倍以上のリチウムイオンを吸蔵・放出可能である。

【0011】したがって、本発明のリチウム二次電池は、従来正極体と同等であった負極体の厚みその半分以上とすることにより電池を薄型化しながら、従来の電池と同等の容量、即ち従来同等のリチウムイオンの吸蔵・放出量を保ち得る。

【0012】尚、負極体の厚みを正極体の半分以上とすることは、電池薄型化と同時に、良好なサイクル特性を得る観点においても重要な意味を持つ。リチウムイオン吸蔵・放出時の正極体及び負極体の体積膨張・収縮に起因して電池全体の厚みが増加するが、電池全体厚みの変化は、サイクル特性劣化の原因となり得る。例えば、リチウム二次電池は、一般に正極集電体、正極体、非水電解液を含有するセパレータ若しくは高分子電解質、負極体、負極集電体の積層体から成り、この積層体が複数枚重ねられ若しくは巻き回されて外装缶等の容器中に密封されるが、この積層体各層間の電気的接触は外装缶からの圧力によって維持されている場合が多い。したがって、電極体の膨張により電池の厚みが増した場合、上記積層体には外装缶からの大きな圧力がかかり、正極体ー負極体間の短絡を招くおそれがある。一方、電極体の収縮により電池の厚みが減少した場合は、上記積層体にかかる圧力が減少し、積層体各層間の電気的接触が不十分となるため、電池内部抵抗の増加によるサイクル特性の劣化を招くおそれがある。よって、負極体の体積膨張率が正極体に比べて大きな場合、負極体の厚みの正極体厚みに対する比率が高いほど電池全体の厚み変化が増大し、サイクル特性が劣化する。即ち、本発明において、負極体の厚みを正極体の半分以上とすることは、電池を薄型化すると同時に電池サイクル特性の劣化を抑制する効果を持つ。

【0013】また、負極体は、電池容量を維持しながら電池を薄型化するためには正極体よりも高い体積膨張率を有することが必要であるが、一方サイクル特性の観点からはできるだけ低い体積膨張率を有することが好ましい。上述の負極体材料中、ケイ素／炭素複合物、特にこれを高温焼成したケイ素／炭素複合焼成物は、他の材料と同等のリチウムイオンを吸蔵・放出可能でありながら、体積膨張率が低いため最も好ましい材料である。スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウム遷移金属複合窒化物がいずれも 200% 近い体積膨張率を示すのに対し、ケイ素／炭素複合焼成物の体積膨張率は約 140% にとどまる。

【0014】また、ケイ素／炭素複合焼成物は、スズ酸化物及びケイ素酸化物に比して約 1.5 倍の初回充放電効率を示し、空気及び水と容易に反応するリチウム遷移

金属複合窒化物に比して電池製造工程における取り扱いが容易である。即ち、ケイ素／炭素複合焼成物は、充放電効率及び電池製造時の取り扱い容易の観点からも好ましい負極体材料であると言える。

【0015】ケイ素／炭素複合焼成物は、ケイ素材料を有機材料又は炭素材料の共存下で、非酸化雰囲気中において熱処理することにより得られる。ケイ素材料には、ケイ素単体の使用が望ましいが、焼成によりケイ素に変化し得るケイ素化合物を用いても良く、例えば、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコーン樹脂、有機ケイ素化合物等の材料を用いることができる。有機材料は熱処理により炭化する材料であれば良く、特に限定されないが、例えばウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。炭素材料には、黒鉛、ピッチ等の易黒鉛化性炭素、ガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素のいずれも使用可能である。ケイ素／炭素複合焼成物は、炭化が十分に進行し、二酸化ケイ素や炭化ケイ素を実質的に含まないことが望ましく、そのためには、熱処理を、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気下、400~1500℃で行うことが好ましい。400℃未満の処理では炭化が不十分であり、1500℃を超える熱処理では炭化ケイ素が生成するからである。

【0016】ところで、上述の負極体及び正極体材料は、いずれも粉体であるため、これらを一体成形して電極体を形成する必要がある。電極体形成法は、大きく塗膜法と焼結法とに分類される。塗膜法は、電極体材料、バインダー及び導電材等の混合物を溶媒分散させたスラリーを調整し、これを集電体となる金属箔に塗布し、溶媒揮発させて塗膜体に形成する方法である。焼結法は、電極体材料を導電材等と共にペレット状に加圧成形後、高温焼結させて焼結体形成する方法である。焼結法には、塗膜法により形成した塗膜体を加圧成形し、高温焼結させて焼結体とする方法もある。一般に、焼結法は、塗膜法に比して同じ電気容量に対して約 20~40% 薄い電極を形成可能である。本発明の負極体及び正極体の形成には、塗膜法及び焼結法のいずれを用いても良く、異種の方法の組み合わせでも良い。

【0017】負極体及び正極体を焼結法で形成する場合、正極体厚みは 40~1000 μm 、好ましくは 200~400 μm とすることが望ましく、負極体厚みは 20~500 μm 、好ましくは 50~150 μm とすることが望ましい。電極体厚みの好適値上限は高電流密度における容量の低下抑制の観点に基づくものであり、厚み好適値下限は充放電に寄与しない構成部材の体積比率を抑制する観点に基づくものである。

【0018】一方、負極体及び正極体を塗膜法により形成する場合、焼結法と同様の理由から、正極体厚みを 40~300 μm とし、負極体厚みを 20~150 μm とすることが望ましい。

【0019】尚、本発明のリチウム二次電池に使用する

10

20

30

40

50

電解質には、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又はリチウム化合物を固溶あるいはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。上記有機溶媒やリチウム化合物はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。

【0020】

【実施例】実施例1

(正極体の作製) 炭酸リチウム粉末と炭酸コバルト粉末をモル比1:1となるよう混合し、大気雰囲気中800℃にて1時間仮焼成した。次いでこれを粉碎し、平均粒径5μmの球状ポリメチルメタクリレート粒子を混合して加圧成形し、大気雰囲気中800℃で10時間焼成し直径19mm、厚さ0.5mmの正極体を得た。

【0021】(負極体の作製) 純度99.9%、平均粒径1μmの結晶質ケイ素粉末(高純度化学(株)製)80重量部とグラファイト/ピッチ混合物(グラファイト90重量部とピッチ10重量部の混合物、商品名グラファイトン、大阪化成(株)製)20重量部とを窒素雰囲気下1100℃3時間焼成した後、粉碎して原料粉末を得た。原料粉末90重量部とポリフッ化ビニリデンのn-メチル-2-ピロリドン溶液(14重量%)70重量部とを混合してペースト状とし、その一部をポリエチレンテレフタレート製シートに塗布後、100g/m²の圧力で圧着して乾燥させた。これを直径19mmの円板形に切り出し、窒素雰囲気下800℃で3時間焼成して厚さ0.2mmの負極体を得た。

【0022】(コイン型電池の作製) 得られた正極体、負極体各2枚を、正極集電体であるアルミニウム箔、負極集電体である銅箔及びセパレーターとともに電気的並列接続となるよう積層し、ステンレス製外装缶に収納して厚さ1.8mmのコイン型電池を作製した。尚、電解液にはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:1)に六フッ化リンリチウムを1mol/l溶解したものを用いた。

【0023】(コイン型電池の評価) 4.1V-2.5

v間において繰り返し充放電を行い、充放電に伴う電池厚みの変化量及び放電容量を測定した。電池厚みの変化量とは、充放電時の厚み変化量の放電終了時厚みに対する比率であり、初め10サイクルの平均値とした。電池厚みの変化量は約5%であり、30サイクル後の放電容量は初回放電容量の約85%であった。

【0024】実施例2

正極体及び負極体の厚み、積層枚数を除いては、実施例1と同様の方法によりコイン型電池を作製した。正極体の厚みを0.3mm、負極体の厚みを0.1mmとし、正極体及び負極体各4枚を積層して厚さ3mmのコイン型電池を作製した。電池厚みの変化量は約7%であり、30サイクル後の放電容量は初回放電容量の約90%であった。

【0025】比較例

正極体及び負極体の厚み、積層枚数を除いては、実施例1と同様の方法によりコイン型電池を作製した。正極体の厚みを0.2mm、負極体の厚みを0.2mmとし、正極体及び負極体各4枚を積層して厚さ3mmのコイン型電池を作製した。電池厚みの変化量は約14%であり、30サイクル後の放電容量は初回放電容量の約70%であった。

【0026】実施例1、2は、負極体の厚みを正極体の厚みの半分以下として薄型電池を作製したものであり、比較的良好なサイクル特性を示している。一方、比較例は、負極体の厚みを正極体の厚み同等として薄型電池を作製しており、実施例1及び2に対し、サイクル特性が劣っている。比較例は電池厚みの変化量が実施例1及び2の2倍以上であったことより、充放電に伴う電池の厚み変化に起因する集電体-電極体間の接触抵抗の増加のためサイクル特性が劣化したものと考えられる。

【0027】

【発明の効果】本発明は以上説明したように構成されているため、電気容量を確保しながらリチウム二次電池の薄型化を可能とする。

フロントページの続き

(72)発明者 一色 信之
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BA01 BA03 BB01
BB04 BB05 BD00 BD02
5H014 AA02 AA06 BB01 BB06 CC01
EE08 EE10 HH00 HH06
5H029 AJ00 AJ03 AJ05 AK03 AL01
AL02 AL06 AL18 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ03 BJ12 BJ14
CJ01 CJ02 CJ22 DJ02 DJ04
DJ11 HJ00 HJ04

ALL-SOLID-STATE ELECTROCHEMICAL DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING

Patent number: JP2003508887T

Publication date: 2003-03-04

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: H01M10/40; H01M2/30; H01M4/02; H01M4/04;
H01M4/38; H01M4/40; H01M4/48; H01M4/58;
H01M4/60; H01M4/66; H01M10/36; H01M10/48

- european: H01M4/02B; H01M10/40B

Application number: JP20010520497T 20000821

Priority number(s): US19990388733 19990902; WO2000US22917
20000821

Also published as:



WO0117052 (A)

WO0117052 (A)

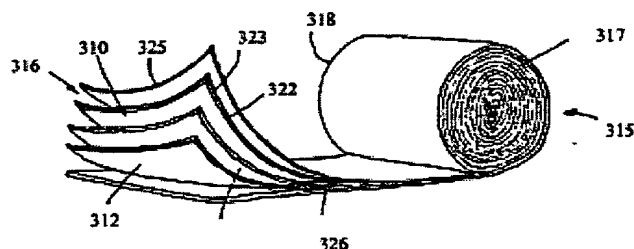
CA2382127 (A1)

Report a data error he

Abstract not available for JP2003508887T

Abstract of corresponding document: **WO0117052**

All-solid-state electrochemical cells and batteries employing very thin film, highly conductive polymeric electrolyte and very thin electrode structures are disclosed, along with economical and high-speed methods of manufacturing. A preferred embodiment is a rechargeable lithium polymer electrolyte battery. New polymeric electrolytes employed in the devices are strong yet flexible, dry and non-tacky. The new, thinner electrode structures have strength and flexibility characteristics very much like thin film capacitor dielectric material that can be tightly wound in the making of a capacitor. A wide range of polymers, or polymer blends, characterized by high ionic conductivity at room temperature, and below, are used as the polymer base material for making the solid polymer electrolytes. The preferred polymeric electrolyte is a cationic conductor. In addition to the polymer base material, the polymer electrolyte compositions exhibit a conductivity greater than 1×10^{-4} S/cm at 25 DEG C or below and contain an electrically conductive polymer, a metal salt, a finely divided ionic conductor, and a finely divided inorganic filler material. Certain rechargeable batteries of the invention provide high specific energy (250 to 350 Wh/kg) (gravimetric) and energy density (450 to 550 Wh/l) (volumetric), high cycle life (1000 cycles), low self-discharge and improved safety.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)